

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54—14932

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 109/04

識別記号

⑫日本分類  
16 C 33

庁内整理番号  
7118-4H

⑬公開 昭和54年(1979)2月3日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭フェニルヒドラジンの精製方法

和泉市池上町171-26

⑮特 願 昭52-81422

⑯発 明 者 富田博重

⑰出 願 昭52(1977)7月6日

豊中市宮山町1丁目3番S-10  
5号

⑱発 明 者 長谷川慎一  
枚方市香里ヶ丘8丁目30番地  
同 植田裕治

⑲出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フェニルヒドラジンの精製方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 塩フェニルヒドラジンをグリコール類の存在下に蒸留することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。
- (2) アニリンのジアゾ化、還元、加水分解によって得られたフェニルヒドラジン塩をアルカリにより中和し、そのまま分液または水に不溶な有機溶媒で抽出して得られた粗フェニルヒドラジンを、グリコール類の存在下に蒸留することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。
- (3) 粗フェニルヒドラジンをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる1種以上と加熱処理したのち、グリコール類の存在下に蒸留することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフェニルヒドラジンの精製方法に関し、更に詳しくは粗フェニルヒドラジンをグリコール類の存在下に蒸留することからなるフェニルヒドラジンの精製方法である。

アニリンのジアゾ化、還元、加水分解反応によってフェニルヒドラジン(以下PHDと略称する)を製造する方法は公知であり、一般的には強により加水分解したあとの生成PHD塩を有機溶媒により分離し、ないでアルカリ水により中和して蒸留したPHDを分取したのち、あるいは蒸留したPHDを有機溶媒により抽出したのち、水または有機溶媒を留去して目的とするPHDを得るか、あるいは場合によっては更にこれを蒸留してPHDを得ている。

しかしながらこの方法においては、PHD収率および得られたPHDの品質面において必ずしも充分でなく、特に品質面においてはJIS-K8773による能率試験テストに対して満足な結果が得られないという欠点があり、これの改良が強く

望まれていた。

このようにことから本発明者は上述の欠点を改善すべく検討の結果、粗 PHD の蒸留操作の際にグリコール類を添加し、その存在下に蒸留することによって収率もすぐれ、品質的にも明に上記蒸留状態テストにおいて十分満足し得る高品質の目的物が得られることを見出し、更にまた本発明者は、上記公知方法においては生成 PHD 塩の回収工程が必要であるため、先に述べた収率、品質面での問題のみならず操作上極めて煩雑であり、かつ廃液の処理の問題があることから、精製法から PHD 塩の回収工程を省略し、しかも収率、品質的にも PHD を製造、精製する方法について検討の結果、アニリンのジアソ化、還元、加水分解によって得られた PHD 塩をアルカリにより中和し、そのまま分離するか、または水に不溶の有機溶媒で抽出して得られた粗 PHD 溶液を、グリコール類の存在下に蒸留することにより極めて工業的に有利に高品質の PHD が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

るに至った。

すなわち本発明の第一は従来法によって得られる粗 PHD をグリコール類の存在下に蒸留することにより PHD を精製する方法であり、これによって従来法に比べて収率、品質面ともによくなった PHD を得ることができる。また本発明の第二はアニリンのジアソ化、還元、加水分解によって得られた PHD 塩を分離することなくそのままアルカリにより中和し、これを分離するか、あるいは水に不溶の有機溶媒で抽出して得られた粗 PHD 溶液を、グリコール類の存在下に蒸留する方法であり、これによって回収工程の煩雑な操作を行うことなく有利に高品質の PHD を得ることができる。

本発明に用いられるグリコール類は特に限定されないが、例えば工業的製品として入手容易であり、かつ PHD との沸点差が適当なものであるとしてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどを使う

例うのがのぞましい。また粗 PHD に添加するグリコール類の量についても特に限定されないが、通常粗 PHD の重量に対し 0.1 ～ 5 重量部添加される。

かくして、本発明の方法によれば前述したように従来法に比べて収率、品質面において非常にすぐれた効果が見られるのであり、特に蒸留の発明においては収率、品質面での効果はもちろんであるが、従来必須とされていた PHD 塩の分離工程を行わなくとも、高収率、高品質の PHD が極めて有利に得られるのであって、その工業的意義は極めて大きい。

すなわち、従来法における生成 PHD 塩の分離、分離による分別操作は、工業的に煩雑かつ時間を要して不経済であるばかりでなく、PHD 塩の一部が廃液中に溶解するためロス量が大きくなって PHD のアニリンに対する収率は 50 ～ 65 程度にとどまり、更に廃液は廃液として処理するに際し有機性 COD 値が高いためその処理が困難となり、かつ費用も高くなる。またロスを少く

するために廃液から PHD を抽出等により回収しようとするれば同時に不純物の回収も行われ PHD の品質は悪くなる等の回収工程に伴う多くの欠点があるが、本発明方法に従えば加水分解反応後の PHD 塩を一旦、分離、分離することなく蒸留液 PHD 塩を含む反応液にアルカリを加えて中和し、減圧した PHD を分離または水に不溶の有機溶媒により抽出し、然るのち水または有機溶媒を除去して粗 PHD を得、これにグリコール類を添加し、その存在下に蒸留するものであるから、生成 PHD 塩の廃液へのロスということがなくなるため対アニリン収率は 90 ～ 95 程度と向上し、かつ分離、廃液、再蒸留等の操作が不要となり、品質の向上と相まって工程の簡略化が可能となるまで従来法の欠点を改良した極めて工業的に有利な方法が実現出来る。

更にまた本発明者は粗 PHD の蒸留を行う前に、予め粗 PHD をアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水化物と加熱下で乾燥精製することにより、製品 PHD の着色が更に少くなり、は

とんど無色透明かつ融解状態テストにおいて十分に透明なより高品質のPHDを得ることができるところを見出した。

すなわち本発明の試料は、粗PHDをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれた1種以上と加熱処理したのち、グリコール類の存在下に濃縮することからなるPHDの精製方法である。

このアルカリ処理において、アルカリ性物質としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の1種または2種以上であって、固体または水溶液のいずれでもよく、水溶液の場合にはアルカリ分として3〜50重量パーセントの濃度として使うのがよい。また使用するアルカリの量は粗PHDに対して2〜200重量部、反応時間は1分〜60分、加熱処理温度はのぞしくは40℃〜150℃、更にはのぞしくは70℃〜120℃である。

以下実施例により本発明を説明する。

但し、例中数字は重量部を示す。

は「説明」であった。

#### 比較例1

実施例1で用いたと同一の融解状態の悪いPHD 500部のみを蒸留装置6段の充てん塔を具備した蒸留フラスコに仕込み減圧下濃度比1/5の条件で精留を行ない、収率留分として1/0部を分離した。ついで減圧下に蒸留の単蒸留を行ない487部の精製PHDを得たが、このPHDの融解状態は本発明の出発物と変わらず、「説明」であった。

#### 実施例2

実施例1で用いたと同一の融解状態の悪いPHDを用い、グリコール類の濃度および量をえて、実施例1で示した装置によって同様の融解操作を行ない、第1表に示す結果を得た。

アニリンを亜硫酸ソーダによりジアゾ化したのち、亜硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダ混合液によって還元し、ついで塩酸を作用させて加水分解を行ない、生成したPHD塩酸塩を希釈後、蒸留してフェットケークとして分離し、次にそのフェットケークを水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより遊離のPHDと化したのち、トルエンで抽出してPHDを水溶液から回収し、しかる後抽出剤を留去して粗PHDを得た。この粗PHDを通常の蒸留により精製してもJIS-K8795試験法による融解状態は「融解をいし説明」であった。この粗PHD 500部とエチレングリコール10部を蒸留装置6段の充てん塔を具備した蒸留フラスコに仕込み、減圧下、濃度比1/5の条件で精留を行ない、収率留分として1/6部を分離した。ついで減圧下に蒸留の単蒸留を行ない、487部の精製PHDを得た。このPHDをJIS-K8795による融解状態テストを行なったところ満

第 1 表

グリコール名称	粗PHD仕込量	グリコール添加量	精留PHD留分	収率	融解状態
エチレングリコール	500	30	67	486	説明
エチレングリコール	500	15	20	483	説明
エチレングリコール	500	5	12	482	説明
1,2-プロピレングリコール	500	10	18	481	説明
1,3-プロピレングリコール	500	10	17	483	説明
ジエチレングリコール	500	10	19	479	ほとんど説明
1,2-ブチレングリコール	500	10	18	481	ほとんど説明
2,3-ブチレングリコール	500	10	20	477	説明

#### 実施例3

反応器、溜下びん、蒸留計、冷却面を備えた1Lのフラスコに20部濃度456部とアニリン93部を仕込み、専利で内装部をのて以下に冷却しつつ、溜下びんより、36重量部硫酸ナトリウム水溶液201部を加えてジアゾ化反応を行ない、反応液750部を得た。ついで別に用意しておいた亜硫酸ナトリウム189部、亜硫酸ソーダ104部、水472部よりな

る場合概に、ジアゾ化反応液を30℃以下の温度で投入した。その後30℃に1時間保持した後85℃に昇温し、更に1時間その温度に保持して、還元反応を行なった。

次にこの還元液を95℃に昇温して、画下びんより35g塩酸20gを加え、その温度に2時間保持して加水分解反応を行なった。その後反応液を室温まで冷却して、画下びんより45g水酸化ナトリウム35gを加え中和し、ついで400部のトルエンで2回抽出を行ない、遊離PHDを中和液から回収した。

次に抽出トルエン相は合して減圧下トルエンを留去分離した。かくして留去液として粗PHD/07部を得た。

この粗PHDにエチレンジアミン2.2部を加え、精留および蒸留に付した結果、酢酸溶状濃度「混濁」の精製PHD/02部を得た。

#### 比較例2

実施例3と全く同様の方法でジアゾ化、還元、加水分解、中和の各反応を経たのち、抽

出、ならびに抽剰の留去、分離を行ない、粗PHD/08部を得た。ついでこの粗PHDを精留および蒸留に付して精製PHD/01部を得たが、この精製PHDの酢酸溶状濃度は「混濁」であった。

#### 実施例4

実施例3と全く同様の方法でジアゾ化、還元、加水分解、中和、の各反応を経たのち抽出ならびに抽剰の留去分離を行ない粗PHD/10部を得た。ついで、この粗PHDに10g水酸化ナトリウム水溶液3J部を加えて90℃の温度に加熱撹拌して1時間処理を行なったのち室温まで冷却して分離器に移し、上層のPHD相12g部を得た。しかる後このPHD相にエチレンジアミン2.2部を加え、精留および蒸留に付し精製PHD/02部を得たが、このPHDの酢酸溶状は濃度「混濁」であり、色調は無色に近くガートナースケール1であった。

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Laid-Open Publication Date: February 3, 1979

Application No. 52-81422

Filing Date: July 6, 1977

Inventor: S. Hasegawa and H. Tomita

Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

**SPECIFICATION****1. Title of the Invention**

**PROCESS FOR PURIFICATION OF PHENYLHYDRAZINE**

**2. Claim**

1. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

2. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises neutralizing a salt of phenylhydrazine, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis, with an alkali, followed by separation or extraction with a water-immiscible organic solvent, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

3. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises treating crude phenylhydrazine with at least one of those selected from the hydroxides of alkali metals or the alkaline earth metals while heating, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

**3. Detailed Description of the Invention**

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

The present invention relates to a process for purification of phenylhydrazine. More particularly, it relates to a process for purifying phenylhydrazine consisting of distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

Production of phenylhydrazine (hereinafter referred to as "PHD") by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis is well known. After the hydrolysis with an acid, the resulting acid salt of PHD is usually treated as follows: the salt is separated by filtration and neutralized with an aqueous alkali solution to liberate PHD; the resulting PHD is recovered by separation or extraction with an organic solvent, followed by removal of water or the organic solvent by evaporation; and the recovered PHD is optionally subjected to distillation.

In this process, however, the yield and quality of PHD are not always sufficient. In particular, satisfactory results are not obtainable in the dissolution-in-acetic acid test according to JIS (Japanese Industrial Standard) K 8795 in terms of the quality. Further, there has been a strong desire for an improvement in the yield and quality of PHD.

As the result of the present inventors' studies to overcome the above-described drawbacks, it was found that the presence of a glycol during the distillation of crude PHD is quite effective in providing PHD of high quality, which satisfies the dissolution-in-acetic acid test, with an excellent yield. The above-described known method unavoidably requires filtration of the generated PHD salt, raising problems in the operation as well as the yield and the quality. Also, a problem arises in treating filtrate.

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Therefore, the present inventors studied a method for producing and purifying PED having advantageous yield and quality where filtration of PED salt is omitted from the method. As a result, it was found that by neutralizing PHD salt, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis with an alkali, and subjecting the resulting PED salt to separation or extraction with a water-immiscible organic solvent to recover a crude PHD solution, which is then distilled in the presence of a glycol, thereby obtaining PED having considerably industrially advantageously high quality. The present invention was thus completed.

According to a first aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol. With this method, PED having higher yield and quality can be obtained, compared to conventional methods. According to a second aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises neutralizing a salt of phenylhydrazine, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis, with an alkali, followed by separation or extraction with a water-immiscible organic solvent, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol. With this method, high-quality PED can be advantageously obtained without a troublesome filtration operation and the like.

The glycol to be used in the present invention is not particularly limited, but preferred are those which are easily available as a industrial product and whose boiling point is properly distinct from that of PHD. Examples of such a glycol include ethylene glycol, diethylene glycol,

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

trimethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, etc. The amount of the glycol added to crude PHD is not particularly limited and is usually from 0.1 to 5% by weight based on the weight of crude PHD.

Thus, the method of the present invention has a considerably excellent effect in the yield and quality, compared to conventional methods as described above. Particularly, in the second aspect of the present invention, in addition to the effect in the yield and quality, high-yield and high-quality PED can be considerably advantageously obtained without filtration of PED salt, which is indispensable in conventional methods. The industrial meaning of the present invention is considerably significant.

In conventional methods, generated PHD salt is separated by cooling and filtration. However, cooling and filtering require an industrially troublesome operation and take a long time, and is wasteful. In addition, a part of the PHD salt is dissolved in filtrate so that the loss amount lost is considerable. Therefore, the yield of PHD relative to aniline is as low as 80-85%. Since the filtrate has a high organic COD value, it is difficult to treat the filtrate and its cost is high. If PHD is recovered from the filtrate by extraction or the like in order to reduce the loss, various impurities are simultaneously recovered such that the quality of the PHD salt is deteriorated. Thus, there are various drawbacks with filtration. According to the present invention, PHD salt after a hydrolysis reaction is neutralized by adding an alkali directly into a reaction solution containing the PHD salt to liberate PHD, and the liberated PHD is separated as a solution or extracted with a water-immiscible organic solvent. Subsequently, water or



**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

the organic solvent is removed by evaporation to obtain crude PED. A glycol is added to the crude PHD, followed by distillation in the presence of the glycol. The loss of the PHD salt into the filtrate can be avoided, and the yield of PHD relative to aniline is highly improved to 94 to 95%. In addition, cooling, filtration, redissolution, and the like are unnecessary. Thus, a considerably industrially advantageous method can be realized, which overcomes conventional drawbacks, i.e., provides improved quality, simplified steps and the like.

The present inventors also found that by treating crude PHD by contact with an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide while heating prior to distillation of the crude PED, the coloration of PHD products is reduced, thereby obtaining higher-quality PED which is substantially colorless and transparent, and sufficiently transparent in the dissolution-in-acetic acid test.

According to a third aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises treating crude phenylhydrazine with at least one of those selected from hydroxides of alkali metals or alkaline earth metals while heating, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

In the alkali treatment, one or more alkali metal or alkaline earth metal hydroxides may be used in the form of a solid or an aqueous solution. In case of the aqueous solution, the concentration of the alkali may be from about 2 to 50% by weight. The amount of the alkali is from 2 to 200% by weight relative to the weight of crude PHD. The contact time is 5 min to 60 min. The contact treatment

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

temperature is desirably 40°C to 150°C, and more desirably 70°C to 120°C.

The present invention will be described by way of examples. In the following examples, parts are by weight.

## EXAMPLE 1

Aniline was diazotized with sodium nitrite, reduced with a mixed solution containing sodium sulfite and sodium bisulfite and hydrolyzed with hydrochloric acid. The resulting PHD hydrochloride was cooled and separated as a wet cake by filtration. The wet cake was neutralized with an aqueous sodium hydroxide solution to liberate PHD, and the PHD was recovered from the aqueous solution by extraction with toluene. Thereafter, the solvent was removed by evaporation to obtain crude PHD. When the crude PHD was purified by the usual distillation, the quality of the purified product was only of such a degree that the dissolution-in-acetic acid test according to JIS K 8795 showed a turbidity grade of "slightly turbid to turbid". The crude PHD (500 parts) and 10 parts of ethylene glycol were charged in a distilling flask equipped with a packed tower having 6 theoretical plates and rectified under reduced pressure at a reflux ratio of 15 to obtain 16 parts of the top fraction. Thereafter, the residual liquid in the flask was subjected to simple distillation under reduced pressure to obtain 487 parts of purified PHD. This PHD showed a turbidity grade of "clear" in the dissolution-in-acetic acid test according to JIS K 8795.

## COMPARATIVE EXAMPLE 1

The crude PHD (500 parts) having a poor dissolution-in-acetic acid as used in Example 1 was charged in a distilling flask equipped with a packed tower having 6

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

theoretical plates and rectified under reduced pressure at a reflux ratio of 15 to separate 10 parts of the top fraction. Thereafter, the residual liquid in the flask was subjected to simple distillation under reduced pressure to obtain 484 parts of purified PHD. The purified PHD showed the same turbidity grade of "slightly turbid" as before the above treatment, as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**EXAMPLE 2**

Using the crude PHD having a poor dissolution-in-acetic acid as used in Example 1 and varying the kinds and amounts of glycols, the same procedures as in Example 1 were carried out. The results obtained are shown in Table 1.

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

TABLE 1

Name of glycol	Amount of charged crude PHD	Amount of glycol added	Amount of top fraction in rectification	Yield of purified PHD	Turbidity of acetic acid solution
Ethylene glycol	500 (parts)	30 (parts)	41 (parts)	480 (parts)	Clear
Ethylene glycol	500	15	20	483	Clear
Ethylene glycol	500	5	12	482	Almost clear
1,2-propylene glycol	500	10	18	481	Clear
1,3-propylene glycol	500	10	17	483	Clear
Diethylene glycol	500	10	19	479	Almost clear
1,2-butylene glycol	500	10	18	481	Almost clear
2,3-butylene glycol	500	10	20	477	Clear

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

**EXAMPLE 3**

In a 1 liter flask equipped with a stirrer, a dropping bottle, a thermometer and a condenser, 456 parts of 20% hydrochloric acid and 93 parts of aniline were charged. Diazotization was carried out with addition of 201 parts of 36% aqueous sodium nitrite solution from the dropping bottle, during which the content of the flask was cooled to 0°C or less with a freezing agent. Thus, 750 parts of the reaction solution was obtained. The solution was then poured, at 30°C or less, into a separately prepared mixed solution comprising 189 parts of sodium sulfite, 104 parts of sodium bisulfite and 672 parts of water. The mixture was kept at 30°C for 1 hour, and thereafter elevated to 85°C and kept at the same temperature for 1 hour, during which reduction was carried out.

The reduction solution was elevated to 95°C, and 208 parts of 35% hydrochloric acid was added thereto from a dropping bottle. The solution was kept at the same temperature for 2 hours, during which hydrolysis was carried out. Thereafter, the reaction mixture was cooled to room temperature, neutralized by adding 356 parts of 45% sodium hydroxide from a dropping bottle and extracted twice with 400 parts of toluene. Thus, the liberated PHD was recovered from the neutralized solution.

The separated toluene layers were combined and freed from toluene by evaporation under reduced pressure. Thus, 107 parts of crude PHD was obtained as the residue.

This crude PHD was mixed with 2.2 parts of ethylene glycol and subjected to rectification and simple distillation to obtain 102 parts of purified PHD. The

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

purified PHD showed a turbidity grade of "clear", as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**COMPARATIVE EXAMPLE 2**

In the same manner as in Example 3, reactions (i.e. diazotization, reduction, hydrolysis and neutralization), extraction, removal of the extracting solvent and separation were carried out to obtain 108 parts of crude PHD. Thereafter, the crude PHD was subjected to rectification and simple distillation to obtain 101 parts of purified PHD. The purified PHD showed a turbidity grade of "turbid", as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**EXAMPLE 4**

In the same manner as in Example 3, reactions (i.e. diazotization, reduction, hydrolysis and neutralization), extraction, removal of the extracting solvent and separation were carried out to obtain 110 parts of crude PHD. This crude PHD was mixed with 33 parts of 10% aqueous sodium hydroxide solution, heated to 90°C, kept at 90°C with stirring for 1 hour, cooled to room temperature and transferred to a separating funnel. Thus, 128 parts of PHD was obtained as an upper layer. Thereafter, this PHD layer was mixed with 2.2 parts of ethylene glycol and subjected to rectification and simple distillation to obtain 102 parts of purified PHD. The purified PHD showed a turbidity grade of "clear", as examined for the turbidity of its acetic acid solution, and it was almost colorless and displayed a Gardner Scale No. 1.